

19 BUNDESREPUB
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenl gungsschrift
10 DE 43 28 092 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 28 092.7
22 Anmeldetag: 20. 8. 93
23 Offenlegungstag: 23. 2. 95

61 Int. Cl.⁸:
C 09 D 175/04
C 09 D 167/00
C 09 D 133/00
C 09 D 5/02
C 09 D 5/38
// (C09D 175/06,
161:20)C09D 17/00,
167/06,167/08,5/28,
5/36,7/02,7/06,7/12,
C08G 18/42,18/80,
B05D 7/02,7/16,C09C
1/00,1/62

DE 43 28 092 A 1

Abstract

71 Anmelder:
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

74 Vertreter:
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.;
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Laifert, E.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 40593
Düsseldorf

72 Erfinder:
Gol, Franjo, Dipl.-Chem. Dr., 51373 Leverkusen, DE;
Lämmer, Gerhard, 42113 Wuppertal, DE; Lenhard,
Werner, Dipl.-Chem. Dr., 42289 Wuppertal, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Emulgatorfreies wäßriges Überzugsmittel und dessen Verwendung bei Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen

57 Emulgatorfreies, insbesondere zur Herstellung von Basis-
lackschichten von Mehrschichtlackierungen geeignetes,
wäßriges Überzugsmittel, mit einem Festkörpergehalt von 10
bis 50 Gew.-% und einem Gehalt an organischen Lösemit-
teln unter 20 Gew.-%, enthaltend als Bindemittel eine
Kombination von:
A) 50 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer wasserverdün-
nbarer Bindemittel, bei denen es sich zumindest zu 50
Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Harze der
Komponente A) um ein oder mehrere wasserverdünnbare
Polyesterurethanharze und/oder Alkydurethanharze mit ei-
ner Säurezahl von 10 bis 100 und einer Hydroxylzahl von bis
zu 150, und beim Rest um ein oder mehrere wasserverdün-
nbare (Meth)acrylcopolymere, Polyurethanharze und/oder Po-
lyesterharze handelt,
wobei die Harze jeweils in mit Basen teilweise oder vollstän-
dig neutralisierter Form vorliegen, mit
B) 50 bis 0 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer für die
Harze der Komponente A), bei denen es sich zumindest zu
50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Vernet-
zer der Komponente B) um ein oder mehrere wasserunlösli-
che Aminoplastharze und beim Rest um ein oder mehrere
blockierte Polyisocyanate handelt,
sowie mit einem Gehalt an einem oder mehreren Pigmenten
und gegebenenfalls lacküblichen Additiven, wobei das Ge-
wichtsverhältnis von Pigmenten zu Bindemitteln bei 0,03 : 1
bis 3 : 1 liegt.

DE 43 28 092 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 94 408 068/303

11/38

Beschreibung

Die Erfindung betrifft emulgatorfreie wäßrige Überzugsmittel, sowie deren Einsatz bei der Herstellung von Basislackschichten bei Mehrschichtlackierungen. Die Überzugsmittel führen zu Überzügen, insbesondere Mehrschichtlackierungen, die eine verbesserte Wetterfestigkeit, insbesondere eine verbesserte Feuchtraumbeständigkeit aufweisen.

Die EP-A-0 158 099 beschreibt wäßrige Metallic-Basislacke auf Basis spezieller urethanmodifizierter Polyester- und/oder Alkydharze, welche neben nicht-ionischen Emulgatoren Aluminiumbronze und wasserlösliche Aminoplastharze enthalten. Bei Verwendung dieser wäßrigen Basislacke lassen sich Mehrschichtlackierungen mit gutem Metalleffekt erzielen. Die Mehrschichtlackierungen sind jedoch hinsichtlich ihrer Feuchtraumbeständigkeit (vgl. DIN 50 017) nicht zufriedenstellend. Im Rahmen der Erfindung hat es sich gezeigt, daß es insbesondere problematisch ist, wenn die in EP-A-0 158 099 beschriebenen wäßrigen Metallic-Basislack-Formulierungen als Grundlage für die Formulierung von wäßrigen Uni-Basislacken dienen sollen. Uni-Basislacke müssen wegen ihrer oftmals geringen Deckfähigkeit in bis zur dreifachen Schichtstärke im Vergleich zu Effektbasislacken lackiert werden. Hier tritt die mangelnde Feuchtraumbeständigkeit besonders augenfällig zutage.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Wasserbasislacken auf der Grundlage von Polyesterurethanharzen und/oder Alkydurethanharzen, die zu Überzügen mit verbesserter Witterungsbeständigkeit, insbesondere zu wesentlich verbesserter Feuchtraumbeständigkeit führen, insbesondere in Hinsicht auf die Notwendigkeit hoher Schichtdicken im Falle von Uni-Basislacken mit geringer Deckfähigkeit.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe durch das den Gegenstand der Erfindung bildende emulgatorfreie wäßrige Überzugsmittel zur Herstellung von Basislackschichten bei Mehrschichtlackierungen gelöst werden kann. Das emulgatorfreie wäßrige Überzugsmittel weist einen Festkörpergehalt von 10 bis 50 Gew.-% und einen Gehalt an organischen Lösemitteln unter 20 Gew.-% auf und enthält als Bindemittel eine Kombination von:

- A) 50 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer wasserverdünnter Bindemittel, bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Harze der Komponente A) um ein oder mehrere wasserverdünnter Polyesterurethanharze und/oder Alkydurethanharze mit einer Säurezahl von 10 bis 100 und einer Hydroxylzahl von bis zu 150, und beim Rest um ein oder mehrere wasserverdünnter (Meth)acrylpolymere, Polyurethanharze und/oder Polyesterharze handelt,
- wobei die Harze jeweils in mit Basen teilweise oder vollständig neutralisierter Form vorliegen, mit
- B) 50 bis 0 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer für die Harze der Komponente A), bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Vernetzer der Komponente B) um ein oder mehrere wasserunlösliche Aminoplastharze und beim Rest um ein oder mehrere blockierte Polyisocyanate handelt,

außerdem weist es einen Gehalt an einem oder mehreren Pigmenten und gegebenenfalls lacküblichen Additiven auf, wobei das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Bindemittel plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer bei 0,03:1 bis 3:1 liegt.

Bei den Bindemitteln (A) handelt es sich um mit Basen teilweise oder vollständig neutralisierte anionisch stabilisierte Harze in Form wäßriger Lösungen oder Dispersionen, beispielsweise mit einem Festkörper von 20–60, bevorzugt 30–50 Gew.-%. Die Bindemittel haben Säurezahlen von 10–100, bevorzugt unter 50, besonders bevorzugt von 15–40 mg KOH/g. Die Hydroxylzahl beträgt bis zu 150, beispielsweise zwischen 10 und 150, bevorzugt zwischen 20 und 100 mg KOH/g.

Die Polyester- und/oder Alkydurethanharze der Komponente A besitzen bevorzugt einen Gehalt an Urethangruppen (NH–CO–O) von 3 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf Festkörpergewicht.

Insbesondere besitzen die Polyesterurethanharze und Alkydurethanharze der Komponente (A) eine mittlere OH-Funktionalität pro Molekül von 2,5 bis 10, einen mittleren Kondensationsgrad pro Molekül von 10 bis 25, wobei der Kondensationsgrad die Summe der Monomerbausteine in der Kette des Polymerelements angibt. Die Säurezahl von bevorzugt 15–40 rührt beispielsweise her von Carboxylgruppen von im Bindemittel eingebauten 2,2-Di-(Hydroxymethyl)carbonsäuren und/oder Monohydroxycarbonsäuren. Unter Alkydurethanharzen werden hier Fettsäure-, Öl- und Isocyanatmodifizierte Polyester verstanden. Bevorzugte zur Formulierung erfindungsgemäßer Wasserbasislacke geeignete Polyesterurethanharze und Alkydurethanharze und die zu ihrer Synthese geeigneten Aufbaukomponenten wie Säurekomponenten, Alkohole, Öle, Fette, Fettsäuren und Isocyanate sind ausführlich beispielsweise in der EP-A-158 099 beschrieben, wie beispielsweise im folgenden ausgeführt:

Für die Synthese der Polyester- bzw. Alkyd-urethanharze der Komponente (A) bevorzugte Säurekomponenten sind aliphatische, cycloaliphatische gesättigte oder ungesättigte und/oder aromatische mehrbasische Carbonsäuren, vorzugsweise Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren, mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 12 C-Atomen pro Molekül oder deren veresterungsfähige Derivate (z. B. Anhydride oder Ester), z. B. Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydro- und Hexahydrophthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Trimellithsäure und Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Fumarsäure und Maleinsäure. Phthalsäureanhydrid ist die gebräuchlichste Säurekomponente. Die den Polyester- bzw. Alkyd-urethanharzen zugrundeliegenden Polyester- bzw. Alkydharze sollen nicht mehr als 20 Mol.-%, bezogen auf die einkondensierten Polycarbonsäurereste, Fumar- und Maleinsäurereste enthalten.

Für die Synthese der Polyester- bzw. Alkyd-urethanharze der Komponente (A) bevorzugte Alkohole sind

aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Alkohole mit 1 — vorzugsweise 2 — 6 C-Atomen, und 1 — 6, vorzugsweise 1 — 3, an nicht-aromatische C-Atome gebundene OH-Gruppen pro Molekül, z. B. Glykole wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,2, -1,3, und -1,4, 2-Ethylpropandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, Neopentylglykol, 2,2-Trimethylpentandiol-1,3, Hexandiol-1,6, Cyclohexandiol-1,2 und -1,4, 1,2- und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, Adipinsäure-bis-(ethylenglykolester); Etheralkohole wie Di- und Triethylenglykol, Dipropylenglykol; Dimethylolpropionsäure, oxalkylierte Bisphenole mit zwei C₂—C₃-Oxalkylgruppen pro Molekül, perhydrierte Bisphenole; Butantriol-1,2,4, Hexantriol-1,2,6, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit und Sorbit; kettenabbrechende einwertige Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Propanol, Butanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol, Hydroxypivalinsäure. Die gebräuchlichsten Alkohole sind Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol und Pentaerythrit.

Für die Herstellung der Polyester- bzw. Alkyd-urethanharze der Komponente (A) bevorzugte Monocarbonsäuren sind aliphatische, cycloaliphatische gesättigte und ungesättigte und/oder aromatische Monocarbonsäuren mit 3—24 C-Atomen pro Molekül wie Benzoesäure, p-tert-Butylbenzoesäure, Tolylsäure, Hexahydrobenzoesäure, Abietinsäure und Milchsäure.

In den Alkyd-urethanharzen beträgt die Öllänge, berechnet als Triglycerid und bezogen auf das Alkydurethanharz, in der Regel 5 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%. Die trocknenden oder nicht-trocknenden Fettsäuren, die im allgemeinen 6 bis 24 C-Atome enthalten, können entweder als solche oder in Form ihrer Glycerinester (Triglyceride) eingesetzt werden.

Als bevorzugt sind pflanzliche und tierische Öle, Fette oder Fettsäuren zu nennen, wie z. B. Kokos-, Erdnuß-, Ricinus-, Holz-, Oliven-, Sojabohnen-, Lein-, Baumwollsaatöl, Saffloröl oder -ölsäuren, dehydratisiertes Ricinusöl bzw. -fettsäure, einfach ungesättigte Fettsäuren, Schmalz, Talg und Trane, Tallölsäure sowie synthetische Fettsäuren, die durch Konjugierung oder Isomerisierung aus natürlichen ungesättigten Ölen oder Fettsäuren hergestellt sein können. Bevorzugte gesättigte Fettsäuren sind z. B. Kokosölsäuren, alpha-Ethylhexansäure, Isononansäure (3,4,4-Trimethylhexansäure) sowie Palmitin- und Stearinsäure und synthetische gesättigte verzweigte Fettsäuren.

Das als Zahlenmittel bestimmte Molekulargewicht der Polyester- bzw. Alkyd-urethanharze beträgt beispielsweise 2000 — 10000 (beispielsweise bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in THF).

Bevorzugte Isocyanate für die Einführung der Urethangruppen in die Polyester bzw. Alkydharze sind Polyisocyanate mit 4 bis 25, vorzugsweise 4 bis 16, C-Atomen und 2 bis 4, vorzugsweise 2, Isocyanatgruppen pro Molekül, also aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und aromatische Diisocyanate, wie sie beispielsweise in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/2, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, S. 61—70, und von W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75—136, beschrieben werden, z. B. 1,2-Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethyldiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, omega,omega'-Diisocyanatodipropylether, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 2,2- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyldiisocyanat ("Isophorondiisocyanat"), 2,5- und 3,5-Bis-(isocyanatomethyl)-8-methyl-1,4-methano-decahydronaphthalin, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis-(isocyanatomethyl)-4,7-methano-hexahydroindan, 1,5-, 2,5-, 1,6-, und 2,6-Bis-(isocyanato)-4,7-methano-hexahydroindan, Dicyclohexyl-2,4' und -4,4'-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, omega,omega'-Diisocyanato-1,4-diethylbenzol, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dichlordiphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethoxy-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-diphenyldiphenyl, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, wie 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat, N,N'-(4,4'-Dimethyl-3,3'-Diisocyanatodiphenyl)-uretdion, m-Xylylen-diisocyanat aber auch die Triisocyanate wie 2,4,4'-Triisocyanato-diphenylether, 4,4',4''-Triisocyanatotriphenylmethan, Tris(4-isocyanatophenyl)-thiophosphat, Tetramethylxylylendiisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen aliphatischen und cycloaliphatischen Polyisocyanate, insbesondere Hexamethyldiisocyanat, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)-methan und 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyldiisocyanat, sowie das araliphatische Tetramethylxylylendiisocyanat.

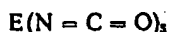
Die Polyester- und/oder Alkydurethanharze der Komponente (A) können beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung der vorstehend zu ihrer Synthese als geeignet genannten Aufbaukomponenten in einem sogenannten Eintopfverfahren, d. h. Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen laufen parallel ab. Bevorzugt werden die Polyester- und/oder Alkydurethanharze der Komponente (A) jedoch in einem Mehrstufenverfahren hergestellt, z. B. indem entweder ein Teil der zum Aufbau der Polyester- und/oder Alkydurethanharze der Komponente (A) benötigten Polyisocyanate mit den Säure-, Alkohol- und gegebenenfalls Fettkomponenten umgesetzt wird und anschließend im letzten Reaktionsschritt der verbliebene restliche Teil der Polyisocyanate zugegeben wird, oder besonders bevorzugt wird zunächst ein urethangruppenfreies Polyester- oder Alkydharz aus Säure-, Alkohol- und gegebenenfalls Fettkomponenten aufgebaut, das anschließend mit der kompletten Menge an benötigtem Polyisocyanat umgesetzt wird. Bei Durchführung der letztgenannten besonders bevorzugten Methode kann es günstig sein, wenn die zur Molekulargewichtserhöhung eingesetzten Polyisocyanate in einem vorgeschalteten Reaktionsschritt mit Hydroxycarbonsäuren, wie sie beispielsweise vorstehend in der Beschreibung der zur Synthese der Polyester- und/oder Alkydurethanharze der Komponente (A) bevorzugten Alkohole genannt sind, zu einem isocyanat- und carboxylfunktionellen Preaddukt umgesetzt werden. Dies kann z. B. zur Steuerung der Säurezahl im fertigen Polyester- und/oder Alkydurethanharz der Komponente (A) dienen.

Die wasserverdünnbaren Bindemittel (A) machen 50—100, bevorzugt über 70 Gew.-% des Festharzanteils im erfindungsgemäßen Wasserbasislack aus. Der zu 100 Gew.-% fehlende Festharzanteil wird durch ein oder mehrere wasserunlösliche Aminoplastharze und gegebenenfalls ein oder mehrere blockierte Polyisocyanate der

Vernetzerkomponente (B) aus. Falls die erfindungsgemäßen Überzugsmittel Vernetzerkomponente (B) enthalten, liegt die Obergrenze der Komponente (A) bevorzugt bei 95 Gew.-%. Unterestharz wird hier die Summe aus Bindemittelkomponente (A) und möglicher Vernetzerkomponente (B) verstanden, ohne Berücksichtigung von Pastenharzen. Bis zu einem Anteil von 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 25 Gew.-% von (A) können durch wasserverdünnbare Bindemittel wie (Meth)acrylpolymere, Polyurethanharze und/oder Polyesterharze gebildet werden. (B) kann bis zu einem Anteil von 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 25 Gew.-% durch blockierte Polyisocyanate gebildet werden.

Beispiele für wasserunlösliche Aminoplastharze der Komponente (B) im Sinne der Erfindung sind teilweise oder vollständig mit C₃- bis C₈-Alkoholen veretherte Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Melamin oder Benzoguanamin. Bevorzugte Veretherungsalkohole sind C₄-Alkohole, wie n-Butanol und Isobutanol. Es handelt sich um Vernetzerharze, die in einer Vielzahl im Handel erhältlich sind. Eine Auflistung solcher wasserunlöslicher Aminoplastharze ist beispielsweise in Karsten, Lackrohstoffe, Curt R. Vincentz Verlag, 9. Auflage 1992, Seite 276 bis 285 zu finden. Beispiele für solche Vernetzer sind unter den Handelsbezeichnungen Luwipal, Beetle, Setamine, Cymel und Maprenal bekannt. Es kann günstig sein, die wasserunlöslichen Aminoplastharze mit einem organischen Lösemittel auf einen Festkörpergehalt von 20 Gew.-% oder mehr vorzuverdünnen. Als Lösemittel sind beispielsweise solche geeignet, wie sie als mögliche Bestandteile des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks später erläutert werden. Dabei sollte der Lösemittelgehalt so gering wie möglich sein, so daß der Gesamtlösemittelgehalt des fertiggestellten wäßrigen Überzugsmittels unter 20 Gew.-%, bevorzugt unter 15 Gew.-%, liegt.

Die Komponente (B) kann ein oder mehrere blockierte Polyisocyanate enthalten. Als solche können z. B. beliebige Di- und/oder Polyisocyanate verwendet werden, bei denen die Isocyanatgruppen mit einer Verbindung umgesetzt worden sind, die aktiven Wasserstoff enthält. Die blockierten Di- und/oder Polyisocyanate reagieren bei erhöhter Temperatur, in der Regel oberhalb von etwa 90°C mit den Filmbildnern. Blockierte Diund/oder Polyisocyanate werden z. B. dadurch hergestellt, daß man ein multifunktionelles Isocyanat mindestens mit einer stöchiometrischen Menge an einer monofunktionellen, aktiven Wasserstoff (Zerewitinoff-Reaktion) enthaltenden Verbindung zweckmäßig bei Temperaturen von 50 bis 80°C umsetzt, wobei gegebenenfalls übliche Katalysatoren, wie basische Katalysatoren, wie tertiäre Amine und/oder geringe Mengen an Zinnsalzen, wie Dibutylzinndilaurat, zugegeben werden können. Als Di- und/oder Polyisocyanate können auch entsprechende isocyanatgruppenhaltige Prepolymere verwendet werden. Die organischen Di- und/oder Polyisocyanate weisen beispielsweise eine mittlere Molmasse von 112 bis 2000, bevorzugt 140 bis 1000, und zweckmäßig eine mittlere Isocyanatfunktionalität von 2 bis 8 auf. Geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise Verbindungen der idealisierten Formel



in welcher E für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen und s für eine Zahl von 2 bis 5, vorzugsweise 2 bis 3, steht.

Typische Beispiele für derartige Polyisocyanate sind Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Trimethylethylendiisocyanat, Pentamethylethylendiisocyanat, Hexamethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, 1,18-Octadecandiisocyanat, Cyclopentandiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Methylcyclohexandiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, Perhydro-2,4'- und/oder 4,4'-diphenylmethandiisocyanat. Besonders bevorzugt werden großtechnisch erzeugte Diisocyanate wie Hexandiisocyanat, Isophorondiisocyanat oder Dicyclohexylmethan-diisocyanat. Außer den beispielhaft genannten, niedermolekularen Polyisocyanaten können auch die in der Polyurethanchemie bekannten höhermolekularen Isocyanat-Polymere auf Basis urethangruppenfreier Polyisocyanate und höhermolekularer Polyhydroxyverbindungen als Polyisocyanatkomponente eingesetzt werden. Zweckmäßig werden hierbei (n + 1) Mol der oben beschriebenen Diisocyanate mit n Mol einer gegenüber Isocyanat reaktiven difunktionellen Verbindung bei Temperaturen von zweckmäßig 50 bis 120°C in der Schmelze oder in Gegenwart inerten Lösemittels umgesetzt, die sowohl niedrigmolekular als auch hochmolekular mit einer Molmasse von 62 bis 1000, sein können. Arbeitet man mit einem Überschuß an Diisocyanat, so muß das überschüssige Isocyanat wieder abdestilliert werden. Als niedermolekulare Dialkohole werden zweckmäßig die verschiedenen Isomere von linearen, verzweigten und cyclischen Kohlenstoffverbindungen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und zwei sekundären und/oder primären Hydroxylgruppen verstanden. Typische Beispiele hierfür sind Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Trimethylhexandiol, Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester. Geeignete höhermolekulare Polyhydroxyverbindungen sind auch die aus der Polyurethanchemie bekannten Polyesterdiole, Polycaprolactondiole, Polycaprolactamdiole, Polycarbonatdiole, Polyurethandiole und Polyglykoletherdiole. Verwendet werden können auch langkettige primäre und sekundäre Diamine, wie Hexandiamin-1,6, Addukte von 2 Mol Glycidylether oder Glycidylester an Hexandiamin, N,N'-Cyanethylethylendiamin oder Bis-N,N'-Cyanethylpolyoxypropylendiamin.

Als Polyisocyanate sind besonders gut die sogenannten "Lackpolyisocyanate" geeignet, die aus bekannten Diisocyanaten hergesellt werden. So entsteht aus Hexandiisocyanat und Wasser das Tris-(6-isocyanatohexyl)biuret. Durch Trimerisation von Hexandiisocyanat erhält man Tris-(6-isocyanatohexyl)isocyanurat, gegebenenfalls im Gemisch mit seinen höheren Homologen, sowie weiteren aus Isophorondiisocyanat aufgebauten Isocyanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten. Sehr gut einsetzbare Isocyanate sind auch die Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate, die beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Diisocyanat mit einfachen, mehrwertigen Alkoholen der Molmasse 62 bis 300, insbesondere Trimethylolpropan und gegebenenfalls destillative Entfernung des nicht umgesetzten Diisocyanatüberschusses erhalten werden können. So

werden beispielsweise blockierte Triisocyanate oder blockierte höhermolekulare Reaktionsprodukte von Triisocyanaten mit Diolen besonders bevorzugt. Bei dieser Umsetzung werden zweckmäßig ungefähr folgende Molverhältnisse eingehalten: Triisocyanat : Diol : Schutzgruppe wie $y : (y-1) : (y+2)$, wobei $y = 1$ bis 6, bevorzugt 2 bis 3 ist. Mittel, die die Isocyanate blockieren, enthalten nur eine einzige Amin-, Amid-, Imid-, Lactam-, Thio- oder Hydroxylgruppe. Im allgemeinen werden flüchtige, aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen mit niedrigen Molmassen, vorzugsweise von nicht mehr als 300, mehr bevorzugt von nicht mehr als 200, verwendet.

So haben sich beispielsweise bewährt: aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole, wie n-Butanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Phenole, tertiär-Butylphenole, Dialkylaminoalkohole wie Dimethylaminoethanol, Oxime wie Methylthylketoxim, Lactame wie epsilon-Caprolactam oder Pyrrolidon-2, Imide wie Phthalimid oder N-Hydroxy-maleinimid, Hydroxyalkylester, Malonsäure- oder Acetessigsäureester.

Es werden aber auch beta-Hydroxyglykole oder -glykoether und Glykolamide empfohlen. Oxime und Lactame sind als Verkappungsmittel von besonderem Interesse. Zur Blockierung können auch mehr als eine Art von Schutzgruppe, bevorzugt solche mit unterschiedlicher Reaktivität, verwendet werden. Es ist so beispielsweise möglich, ein Gemisch von zwei oder mehreren unterschiedlich blockierten Polyisocyanate zu verwenden oder ein Polyisocyanat einzusetzen, das mit zwei oder mehreren unterschiedlichen Schutzgruppen blockiert ist.

Neben den Komponenten (A) und (B) enthält der erfindungsgemäße Wasserbasislack mindestens ein anorganisches und/oder organisches farb- und/oder effektgebendes Pigment und gegebenenfalls zusätzlich mindestens einen Füllstoff.

Beispiele für effektgebende Pigmente sind Metallpigmente, z. B. aus Aluminium, Kupfer oder anderen Metallen; Interferenzpigmente wie z. B. metalloxidbeschichtete Metallpigmente, z. B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichtete Glimmer wie z. B. titandioxidbeschichteter Glimmer und Graphiteffektpigmente. Beispiele für farbgebende Pigmente und Füllstoffe sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Siliciumdioxid, Bariumsulfat, mikronisierter Glimmer, Talkum, Kaolin, Kreide, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Pyrrolpyrrolpigmente.

Die Effektpigmente werden im allgemeinen in Form einer handelsüblichen Paste vorgelegt, gegebenenfalls mit bevorzugt wasserverdünnbaren, organischen Lösemitteln und Additiven versetzt und danach mit der wäßrigen Komponente (A) unter Scheren vermischt. Pulverförmige Effektpigmente werden zunächst mit bevorzugt wasserverdünnbaren organischen Lösemitteln und Additiven zu einer Paste verarbeitet. Es ist darauf zu achten, daß die plättchenförmigen Effektpigmente beim Vermischen nicht mechanisch beschädigt werden.

Farbpigmente und/oder Füllstoffe werden im allgemeinen in einem Teil der wäßrigen Komponente (A) angerieben. Bevorzugt kann das Anreiben auch in einem speziellen wasserverdünnbaren Pastenharz geschehen. Ein Beispiel für ein im erfindungsgemäßen Wasserbasislack bevorzugt einsetzbares Pastenharz auf Polyurethanbasis findet sich in der DE-A-40 00 889. Das Anreiben geschieht in üblichen, dem Fachmann bekannten Aggregaten. Danach wird mit dem restlichen Anteil der wäßrigen Komponente (A) oder des wäßrigen Pastenharzes zur fertigen Farbpigmentanreibung komplettiert.

Wie eingangs erwähnt, beträgt das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Bindemittel plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer in dem erfindungsgemäßen Überzugsmittel 0,03 : 1 bis 3 : 1. Sind in dem Überzugsmittel Pastenharze vorhanden, so addieren sich diese zu Bindemittel plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer.

Der erfindungsgemäße Wasserbasislack enthält Basen als Neutralisationsmittel. Beispiele sind Ammoniak oder organische Amine wie Triethylamin, N-Methylmorpholin, Aminoalkohole wie Dimethylisopropanolamin, Dimethylethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol-1.

Der erfindungsgemäße Wasserbasislack kann übliche, bevorzugt wasserverdünnbare, Lösemittel enthalten. Sie können aus der Herstellung der Bindemittel stammen oder sie werden separat zugegeben. Beispiele sind Alkohole, z. B. Monoalkohole, wie Butanol, n-Propanol, Isopropanol; Etheralkohole, z. B. Butoxyethanol, Ethoxypropanol, Butoxypropanol, Methoxypropanol; Dialkohole, wie Glykole, z. B. Ethylenglykol; Trialkohole, wie Glycerin; Ketone, z. B. Aceton, Methylthylketon; N-Methylpyrrolidon; Ether, z. B. Dipropylenglykoldimethylether.

Über die Auswahl der Lösemittel können der Verlauf sowie die Viskosität des Überzugsmittels als auch dessen Applikationsverhalten, wie z. B. das Abdunstverhalten, wie z. B. das Abdunstverhalten, in dem Fachmann geläufiger Weise beeinflußt werden.

Weiterhin kann der erfindungsgemäße Wasserbasislack rheologiesteuernde Mittel enthalten. Beispiele dafür sind Polymere mit mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 038 127 beschrieben sind, anorganische Schichtsilikate, z. B. Aluminium-Magnesium-Schichtsilikate, Natrium-Magnesium-Schichtsilikate und Natrium-Magnesium-Fluorlithium-Schichtsilikate des Montmorillonittyps, Assoziativverdicker, z. B. auf Polyurethanbasis oder Zellulosebasis, Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, synthetische Polymere mit ionischen Gruppen wie z. B. Poly(meth)acrylsäure.

Weiterhin kann der erfindungsgemäße Wasserbasislack lackübliche Additive mit Ausnahme von Emulgatoren enthalten wie z. B. Netzmittel, Entschäumer, Katalysatoren, Antiabsetzmittel, Verlaufsmittel, Lichtschutzmittel, Antischaummittel.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislackes kann z. B. durch Vermischen in beliebiger Reihenfolge der wäßrigen Komponente (A) mit der Vernetzerkomponente (B) und einer wäßrigen Effektpigmentmischung und/oder einer wäßrigen Farbpigmentanreibung erfolgen. Rheologiesteuerer, Lösemittel, Additive, Neutralisationsmittel können anschließend zur Komplettierung zum fertigen Wasserbasislack zugemischt werden oder sie sind Bestandteil der Effektpigmentmischung und/oder der Farbpigmentanreibung und/oder der wäßrigen Harzkomponente (A). Zur Einstellung der Spritzviskosität kann anschließend deionisiertes Wasser zugemischt werden.

Der erfindungsgemäße Wasserbasislack kann auch in der Form sogenannter Module bereitgestellt werden.

aus denen er letztlich durch Verarbeiten unmittelbar vor der Anwendung bereit wird, können beispielsweise die Harze der Komponente (A) Bestandteil eines Bindemittelmoduls und gegebenenfalls eines separat davon bereitgestellten Effektmoduls und/oder Farbmoduls sein. Die Vernetzerkomponente (B) kann beispielsweise Bestandteil eines Vernetzermoduls sein. Weitere Bestandteile können in Form weiterer getrennter Module vorliegen. Zu beachten ist nur, daß keines der Module Emulgatoren enthält. Beispiele für derartig Modulsysteme sind in den nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldungen P 43 01 991.9 und P 43 07 498.7 der gleichen Anmelderin beschrieben. Die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke können beispielsweise wie in diesen Patentanmeldungen beschrieben, zu Modulsystemen formuliert werden.

Der erfindungsgemäße Wasserbasislack besitzt einen Festkörpergehalt von 10–50 Gew.-%, für Effektbasislacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 15–30 Gew.-%, für unifarbige Basislacke liegt er bevorzugt höher, beispielsweise bei 20–45 Gew.-%. Das Verhältnis von Pigment zu Bindemittel plus gegebenenfalls Vernetzer plus gegebenenfalls Pastenharz im erfindungsgemäßen Wasserbasislack beträgt zwischen 0,03 : 1 bis 3 : 1, für Effektbasislacke liegt es beispielsweise bevorzugt bei 0,06 : 1 bis 0,6 : 1, für unifarbige Basislacke liegt es bevorzugt höher, beispielsweise bei 0,06 : 1 bis 2,5 : 1, jeweils bezogen auf das Festkörpergewicht.

Der Lösemittelanteil der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke beträgt unter 20 Gew.-%, bevorzugt unter 15 Gew.-%. Der pH-Wert liegt bevorzugt bei 6,5 bis 8,5.

Die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke können nach üblichen Methoden appliziert werden. Bevorzugt werden sie durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 8 bis 50 µm appliziert, für Effektbasislacke liegt die Trockenschichtdicke beispielsweise bevorzugt bei 10 bis 25 µm, für unifarbige Basislacke liegt sie bevorzugt höher, beispielsweise bei 10 bis 40 µm. Die Applikation erfolgt bevorzugt im Naß-in-Naß-Verfahren, das heißt nach einer Ablüftphase, z. B. bei 20–80°C, werden die Wasserbasislackschichten mit einem üblichen Klarlack in einer Trockenschichtdicke von bevorzugt 30–60 µm überlackiert und gemeinsam mit diesem bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 140°C getrocknet oder vernetzt. Diese Mehrschichtlackierungen können auf verschiedensten Arten von Substraten aufgebracht werden. Im allgemeinen handelt es sich um metallische oder Kunststoff-Untergründe. Diese sind häufig vorbeschichtet, das heißt Kunststoffsubstrate können z. B. mit einer Kunststoffgrundierung versehen sein, metallische Substrate besitzen im allgemeinen eine elektrophoretisch aufgetragene Grundierung und gegebenenfalls zusätzlich eine oder mehrere weitere Lackschichten, wie z. B. eine Füllerschicht. Diese Schichten sind im allgemeinen ausgehärtet. Der erfindungsgemäße Wasserbasislack kann jedoch auch auf unvernetzte Füllerschichten wie z. B. in EP-A-0 238 037 beschrieben, naß-in-naß appliziert werden. In diesem Falle wird der Basislack im allgemeinen vor Auftrag einer Klarlackdeckschicht gemeinsam mit der Füllerschicht eingebrannt. Die erfindungsgemäßen emulgatorfreien Überzugsmittel weisen eine gute Lagerbeständigkeit auf. Sie können beispielsweise sechs Monate bei Raumtemperatur gehalten werden, ohne ihre guten Eigenschaften einzubüßen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Wasserbasislack erhaltenen Mehrschichtlackierungen entsprechen den heute üblichen Anforderungen in der Kraftfahrzeuglackierung. Die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke sind somit geeignet für die Fahrzeugerlackierung und -reparaturlackierung, sie können jedoch auch in anderen Bereichen, z. B. der Kunststofflackierung, insbesondere der Fahrzeugteilelackierung, eingesetzt werden.

Insbesondere erlaubt der erfindungsgemäße emulgatorfreie Wasserbasislack auf Polyesterurethanharzbasis und Alkydurethanharzbasis die Herstellung von Mehrschichtlackierungen mit einer wesentlich verbesserten Feuchtraumbeständigkeit. Diese verbesserte Feuchtraumbeständigkeit wird auch bei der Verwendung von erfindungsgemäßen Unibasislacken mit geringer Deckfähigkeit erreicht, die üblicherweise in hoher Schichtdicke aufgebracht werden. Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Herstellung hydroxyfunktioneller Alkydharze

Beispiel 1

644 g Trimethylolpropan, 542 g Kokosfettsäure, 511 g 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und 100 g Xylol werden so lange unter azeotroper Abdestillation von Reaktionswasser erhitzt, bis eine Säurezahl von 2 mg KOH/g unterschritten ist. Anschließend wird das Xylol abdestilliert.

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 werden 999 g Trimethylolpropan, 1248 g Kokosfettsäure, 811 g 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und 170 g Xylol umgesetzt.

Beispiel 3

Analog zu Beispiel 1 werden 1445 g Trimethylolpropan, 1541 g Sojafettsäure, 1025 g 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und 170 g Xylol umgesetzt.

Beispiel 4

Herstellung eines carboxylfunktionellen NCO-Präadduktes.

704 g Isophorondiisocyanat werden zu einer Suspension von 212,5 g Dimethylolpropionsäure in 475,5 g N-Methylpyrrolidon getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird so lange auf 80°C erhitzt, bis der NCO-Gehalt 10 Gew.-%, bezogen auf Reaktionsmischung, beträgt. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt.

Herstellung von Alkydurethan-Disper

Beispiel 5

333 g des in Beispiel 1 erhaltenen Harzes werden mit 245 g des Präadduktes aus Beispiel 4 bei 60°C so lange umgesetzt, bis kein freies Isocyanat mehr nachweisbar ist. Danach werden 18 g Triethylamin zugesetzt und mit 850 g deionisiertem Wasser in eine wäßrige Dispersion überführt.

Beispiel 6

Analog zu Beispiel 5 werden 457 g des Harzes aus Beispiel 2 mit 331 g des in Beispiel 4 erhaltenen Präadduktes umgesetzt. In diesem Fall wird mit 25 g Triethylamin und 1200 g deionisiertem Wasser in eine wäßrige Dispersion überführt.

Beispiel 7

Analog zu Beispiel 5 werden 1159 g des Harzes aus Beispiel 3 mit 994 g des in Beispiel 4 erhaltenen Präadduktes umgesetzt. Mit 72 g Triethylamin und 2760 g deionisiertem Wasser wird in eine wäßrige Dispersion überführt.

Herstellung von Pigmentpasten

Beispiel 8 (Schwarzpaste)

300 g eines üblichen Pastenharzes (gemäß Beispiel aus DE-OS 40 00 889) werden mit 135 g eines sauren Rußpigmentes vermischt. Mit Dimethylethanolamin wird auf pH 8,5 und durch Zugabe von deionisiertem Wasser auf einen Festkörper von 50 Gew.-% eingestellt. Danach wird in einer Perlmühle transparent ausdispergiert.

Beispiel 9 (Rotpaste)

Analog zu Beispiel 8 wird eine rote Pigmentpaste hergestellt aus 300 g des Pastenharzes aus Beispiel 8 und 350 g eines handelsüblichen Küpenpigmentes (Colourindex Red 168) mit geringem Deckvermögen.

Herstellung von Wasserbasislacken

Beispiel 10 (Silbermetallic)

20 g einer handelsüblichen, für Wasserbasislack geeigneten Aluminiumpaste mit 65 Gew.-% Aluminium, 20 g Butylglykol, 6 g N-Methylpyrrolidon und 1 g eines handelsüblichen Netzmittels werden miteinander zum Bronzeaufschluß vermischt. Danach werden 1,4 g eines handelsüblichen Verdickers auf Polyacrylsäurebasis (Festkörper: 10 Gew.-%, pH-Wert 7,5) hinzugemischt. Danach werden 150 g der Dispersion aus Beispiel 7 und 40 g des Pastenharzes aus Beispiel 8 in den Bronzeaufschluß eingerührt. Anschließend werden unter Rühren 24 g eines handelsüblichen, wasserunlöslichen Melaminharzes (Setamine US 138/BB 70 der Firma Akzo) unter Rühren zugesetzt. Mit deionisiertem Wasser wird eine Applikationsviskosität von 100–130 mPa·s, rotationsviskosimetrisch gemessen bei einem Schergefälle von 231 s⁻¹ und bei 25°C, eingestellt.

Beispiel 11 (Silbermetallic, Vergleichsbeispiel)

Es wird analog zu Beispiel 10 gearbeitet mit dem Unterschied, daß anstelle des wasserunlöslichen Melaminharzes ein wasserlösliches Melaminharz (Cymel 327, Handelsprodukt der Firma Cyanamid) verwendet wird. Bezogen auf den Feststoffgehalt wird die gleiche Menge an Melaminharz eingesetzt.

Beispiel 12 (Anthrazitmetallic)

Es wird wie in Beispiel 10 gearbeitet, jedoch wird anstelle der Dispersion aus Beispiel 7 die Dispersion aus Beispiel 5 eingesetzt und zusätzlich 5 g der schwarzen Pigmentpaste aus Beispiel 8 verwendet. Die schwarze Pigmentpaste wird vor Einstellen der Applikationsviskosität eingerührt.

Beispiel 13 (Silbermetallic)

Es wird wie in Beispiel 10 gearbeitet, jedoch wird anstelle der Dispersion aus Beispiel 7 die Dispersion aus Beispiel 6 eingesetzt.

Beispiel 14 (Unirot)

Es wird wie in Beispiel 12 gearbeitet, jedoch ohne Verwendung des Bronzeaufschlusses aus Aluminiumpaste, Butylglykol, N-Methylpyrrolidon und Netzmittel. Außerdem werden anstelle der schwarzen Pigmentpaste 10 g

der roten Pigmentpaste aus Beispiel 10 gesetzt.

Herstellung von Mehrschichtlackierungen

Beispiel 15

5

Die Wasserbasislacke aus den Beispielen 10—14 werden auf übliche, phosphatierte und durch kathodische Tauchlackierung und mit Füller vorbeschichtete Karosseriebleche durch Spritzen aufgebracht. Dies geschieht im Falle der Metallbasislacke in einer Trockenschichtdicke von 15 µm, im Falle der Unibasislacke in einer Trockenschichtdicke von 30 µm. Nach der Applikation wird bei Raumtemperatur 10 Min. abgelüftet und anschließend 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet. Anschließend wird ein handelsüblicher, melaminharzhärtender Autoserienklarlack auf Acrylatharzbasis in einer Trockenschichtdicke von 35 µm überlackiert und 18 Minuten bei 120°C (Objekttemperatur) getrocknet.

Die erhaltenen Mehrschichtlackierungen wurden nach DIN 50017 hinsichtlich ihrer Schwitzwasserbeständigkeit (240 Stunden, 40°C) und hinsichtlich des Metalleffektes (im Falle der Effektlackierung) visuell beurteilt.

15

Mehrschicht- lackierung	Metalleffekt	Schwitzwasserbeständigkeit
Beispiel 10	0	+
Beispiel 11 (Vergleich)	0	0
Beispiel 12	0	+
Beispiel 13	+	++
Beispiel 14		++

20

25

30

Visuelle Beurteilung: 0 wie Standard (Vergleichsbeispiel 11)

35

+ besser als Standard

++ wesentlich besser als Standard

40

Patentansprüche

1. Emulgatorfreies, wäßriges Überzugsmittel, zur Herstellung von Basislackschichten bei Mehrschichtlackierungen, mit einem Festkörpergehalt von 10 bis 50 Gew.-% und einem Gehalt an organischen Lösemit-
teln unter 20 Gew.-%, enthaltend als Bindemittel eine Kombination von:

45 A) 50 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer wasserverdünnbarer Bindemittel, bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Harze der Komponente A) um ein oder mehrere wasserverdünnbare Polyesterurethanharze und/oder Alkydurethanharze mit einer Säurezahl von 10 bis 100 und einer Hydroxylzahl von bis zu 150, und beim Rest um ein oder mehrere wasserverdünnbare (Meth)acrylcopolymere, Polyurethanharze und/oder Polyesterharze handelt,

50 wobei die Harze jeweils in mit Basen teilweise oder vollständig neutralisierter Form vorliegen, mit B) 50 bis 0 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer für die Harze der Komponente A), bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Vernetzer der Komponente B) um ein oder mehrere wasserunlösliche Aminoplastharze und beim Rest um ein oder mehrere blockierte Polyisocyanate handelt,

55 sowie mit einem Gehalt an einem oder mehreren Pigmenten und gegebenenfalls lacküblichen Additiven, wobei das Gewichtsverhältnis von Pigmenten zu Bindemitteln plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer bei 0,03 : 1 bis 3 : 1 liegt.

2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, worin die Komponenten A) und B) im Verhältnis von 70 bis 95 Gew.-% A) zu 30 bis 5 Gew.-% B) vorhanden sind.

60 3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, worin die wasserunlöslichen Aminoplastharze der Komponente B) ein oder mehrere, teilweise oder vollständig mit C₃ bis C₆-Alkoholen veretherete Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Melamin oder Benzoguanamin sind.

65 4. Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Aufbringen eines pigmentierten Überzugsmittels als Basislackschicht auf ein Substrat und anschließendes Überlackieren mit einem Klarlack, dadurch gekennzeichnet, daß man als Überzugsmittel für die Basislackschicht eines nach einem der Ansprüche 1 bis 3 aufträgt.

5. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, zur Herstellung von Basislackschichten bei Mehrschichtlackierungen.

Herstellung von Alkydurethan-Disper

Beispiel 5

333 g des in Beispiel 1 erhaltenen Harzes werden mit 245 g des Präadduktes aus Beispiel 4 bei 60°C so lange umgesetzt, bis kein freies Isocyanat mehr nachweisbar ist. Danach werden 18 g Triethylamin zugesetzt und mit 850 g deionisiertem Wasser in eine wäßrige Dispersion überführt.

Beispiel 6

Analog zu Beispiel 5 werden 457 g des Harzes aus Beispiel 2 mit 331 g des in Beispiel 4 erhaltenen Präadduktes umgesetzt. In diesem Fall wird mit 25 g Triethylamin und 1200 g deionisiertem Wasser in eine wäßrige Dispersion überführt.

Beispiel 7

Analog zu Beispiel 5 werden 1159 g des Harzes aus Beispiel 3 mit 994 g des in Beispiel 4 erhaltenen Präadduktes umgesetzt. Mit 72 g Triethylamin und 2760 g deionisiertem Wasser wird in eine wäßrige Dispersion überführt.

Herstellung von Pigmentpasten

Beispiel 8 (Schwarzpaste)

300 g eines üblichen Pastenharzes (gemäß Beispiel aus DE-OS-40 00 889) werden mit 135 g eines sauren Rußpigmentes vermischt. Mit Dimethylethanolamin wird auf pH 8,5 und durch Zugabe von deionisiertem Wasser auf einen Festkörper von 50 Gew.-% eingestellt. Danach wird in einer Perlmühle transparent ausdispergiert.

Beispiel 9 (Rotpaste)

Analog zu Beispiel 8 wird eine rote Pigmentpaste hergestellt aus 300 g des Pastenharzes aus Beispiel 8 und 350 g eines handelsüblichen Küpenpigmentes (Colourindex Red 168) mit geringem Deckvermögen.

Herstellung von Wasserbasislacken

Beispiel 10 (Silbermetallic)

20 g einer handelsüblichen, für Wasserbasislack geeigneten Aluminiumpaste mit 65 Gew.-% Aluminium, 20 g Butylglykol, 6 g N-Methylpyrrolidon und 1 g eines handelsüblichen Netzmittels werden miteinander zum Bronzearaufschluß vermischt. Danach werden 1,4 g eines handelsüblichen Verdickers auf Polyacrylsäurebasis (Festkörper: 10 Gew.-%, pH-Wert 7,5) hinzugemischt. Danach werden 150 g der Dispersion aus Beispiel 7 und 40 g des Pastenharzes aus Beispiel 8 in den Bronzearaufschluß eingerührt. Anschließend werden unter Rühren 24 g eines handelsüblichen, wasserunlöslichen Melaminharzes (Setamine US 138/BB 70 der Firma Akzo) unter Rühren zugesetzt. Mit deionisiertem Wasser wird eine Applikationsviskosität von 100–130 mPa·s, rotationsviskosimetrisch gemessen bei einem Schergefälle von 231 s⁻¹ und bei 25°C, eingestellt.

Beispiel 11 (Silbermetallic, Vergleichsbeispiel)

Es wird analog zu Beispiel 10 gearbeitet mit dem Unterschied, daß anstelle des wasserunlöslichen Melaminharzes ein wasserlösliches Melaminharz (Cymel 327, Handelsprodukt der Firma Cyanamid) verwendet wird. Bezogen auf den Feststoffgehalt wird die gleiche Menge an Melaminharz eingesetzt.

Beispiel 12 (Anthrazitmetallic)

Es wird wie in Beispiel 10 gearbeitet, jedoch wird anstelle der Dispersion aus Beispiel 7 die Dispersion aus Beispiel 5 eingesetzt und zusätzlich 5 g der schwarzen Pigmentpaste aus Beispiel 8 verwendet. Die schwarze Pigmentpaste wird vor Einstellen der Applikationsviskosität eingerührt.

Beispiel 13 (Silbermetallic)

Es wird wie in Beispiel 10 gearbeitet, jedoch wird anstelle der Dispersion aus Beispiel 7 die Dispersion aus Beispiel 6 eingesetzt.

Beispiel 14 (Unirot)

Es wird wie in Beispiel 12 gearbeitet, jedoch ohne Verwendung des Bronzearaufschlusses aus Aluminiumpaste, Butylglykol, N-Methylpyrrolidon und Netzmittel. Außerdem werden anstelle der schwarzen Pigmentpaste 10 g

der roten Pigmentpaste aus Beispiel 10 gesetzt.

Herstellung von Mehrschichtlackierungen

Beispiel 15

5

Die Wasserbasislacke aus den Beispielen 10—14 werden auf übliche, phosphatierte und durch kathodische Tauchlackierung und mit Füller vorbeschichtete Karosseriebleche durch Spritzen aufgebracht. Dies geschieht im Falle der Metallbasislacke in einer Trockenschichtdicke von 15 µm, im Falle der Unibasislacke in einer Trockenschichtdicke von 30 µm. Nach der Applikation wird bei Raumtemperatur 10 Min. abgelüftet und anschließend 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet. Anschließend wird ein handelsüblicher, melaminharzhärtender Autoserienklarlack auf Acrylatharzbasis in einer Trockenschichtdicke von 35 µm überlackiert und 18 Minuten bei 120°C (Objekttemperatur) getrocknet.

Die erhaltenen Mehrschichtlackierungen wurden nach DIN 50017 hinsichtlich ihrer Schwitzwasserbeständigkeit (240 Stunden, 40°C) und hinsichtlich des Metalleffektes (im Falle der Effektlackierung) visuell beurteilt.

Mehrschicht- lackierung	Metalleffekt	Schwitzwasserbeständigkeit
Beispiel 10	0	+
Beispiel 11 (Vergleich)	0	0
Beispiel 12	0	+
Beispiel 13	+	++
Beispiel 14		++

Visuelle Beurteilung: 0 wie Standard (Vergleichsbeispiel 11)

+ besser als Standard

++ wesentlich besser als Standard

Patentansprüche

1. Emulgatorfreies, wäßriges Überzugsmittel, zur Herstellung von Basislackschichten bei Mehrschichtlackierungen, mit einem Festkörpergehalt von 10 bis 50 Gew.-% und einem Gehalt an organischen Lösemitteln unter 20 Gew.-%, enthaltend als Bindemittel eine Kombination von:

- A) 50 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer wasser verdünnbarer Bindemittel, bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Harze der Komponente A) um ein oder mehrere wasser verdünnbare Polyesterurethanharze und/oder Alkydurethanharze mit einer Säurezahl von 10 bis 100 und einer Hydroxylzahl von bis zu 150, und beim Rest um ein oder mehrere wasser verdünnbare (Meth)acrylpolymere, Polyurethanharze und/oder Polyesterharze handelt, wobei die Harze jeweils in mit Basen teilweise oder vollständig neutralisierter Form vorliegen, mit
- B) 50 bis 0 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer für die Harze der Komponente A), bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Vernetzer der Komponente B) um ein oder mehrere wasser unlösliche Aminoplastharze und beim Rest um ein oder mehrere blockierte Polyisocyanate handelt,

sowie mit einem Gehalt an einem oder mehreren Pigmenten und gegebenenfalls lacküblichen Additiven, wobei das Gewichtsverhältnis von Pigmenten zu Bindemitteln plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer bei 0,03 : 1 bis 3 : 1 liegt.

2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, worin die Komponenten A) und B) im Verhältnis von 70 bis 95 Gew.-% A) zu 30 bis 5 Gew.-% B) vorhanden sind.

3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, worin die wasser unlöslichen Aminoplastharze der Komponente B) ein oder mehrere, teilweise oder vollständig mit C₃ bis C₆-Alkoholen veretherete Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Melamin oder Benzoguanamin sind.

4. Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Aufbringen eines pigmentierten Überzugsmittels als Basislackschicht auf ein Substrat und anschließendes Überlackieren mit einem Klarlack, dadurch gekennzeichnet, daß man als Überzugsmittel für die Basislackschicht eines nach einem der Ansprüche 1 bis 3 aufträgt.

5. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, zur Herstellung von Basislackschichten bei Mehrschichtlackierungen.